

非溶剂水添加对溶剂剥离正极材料与集流体的影响

邵佳文^{1,2}, 阮丁山^{1,2*}, 周游^{1,2}, 李强^{1,2}, 陈嵩^{1,2}, 胡俊杰^{1,2}

(1. 广东邦普循环科技有限公司, 广东佛山 528100;

2. 广东省电池循环利用企业重点实验室, 广东佛山 528100)

摘要:通过聚偏氟乙烯(PVDF)在不同体系中的溶解性差异对其进行溶解与去除,从而剥离废锂电池正负极片的活性物质与铝箔集流体。通过调控 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中 H₂O 的质量分数来溶解和去除有机粘结剂 PVDF,考察了非溶剂水添加对电池极片剥离效果的影响。结果表明,非溶剂水添加质量分数为 0~5%、温度为 80℃、超声处理 60 min、固液比为 1:5、搅拌速率为 600 r/min 的条件下,极片剥离效果较好,最佳剥离率为 99.62%。在此基础上进行了 PVDF 的析出去除及 NMP 循环回用可行性探究。对比传统溶剂溶解法,非溶剂水的添加具有环保性、经济性的优点。

关键词:非溶剂水添加剂;有机粘结剂 PVDF;极片剥离;锂电池回收

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)09-0172-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.09.035

Effect of adding non-solvent water on separation of cathode material and current collector

SHAO Jia-wen^{1,2}, RUAN Ding-shan^{1,2*}, ZHOU You^{1,2}, LI Qiang^{1,2}, CHEN Song^{1,2}, HU Jun-jie^{1,2}

(1. Guangdong Brup Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528100, China;

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Battery Recycling, Foshan 528100, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) is dissolved and removed by utilizing its different solubility in different systems, therefore separating the active substances and aluminum foil collector on cathode pole pieces of spent lithium battery. Firstly, H₂O/NMP system is used as the co-solvent to dissolve and remove PVDF, an organic binder in cathode pole pieces, and the effect of the addition of non-solvent water on the separating effect of the battery electrode pole pieces is investigated. The optimal conditions for the separation are obtained as follows: the addition amount of non-solvent water is 0%~5%, the temperature is 80℃, ultrasonic cleaning time is 60 min, the solid-liquid ratio is 1:5, and the stirring speed is 600 r·min⁻¹. Under the optimal conditions, the separating rate reaches 99.62%. On this basis, the feasibility is performed on removing PVDF and recycling NMP. Compared with the traditional solvent dissolution method, the addition of non-solvent water has advantages in environmental protection and economic growth.

Key words: non-solvent water additives; organic binder PVDF; pole piece separation; lithium battery recycling

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、自放电率低、无记忆效应等优点,广泛应用于汽车及储能等领域^[1]。然而,相对较低的使用寿命意味着动力电池退役潮即将到来。作为“城市矿山”的重要组成部分,锂电池中含有大量的钴、锂、镍等有价金属。与此同时,废锂电池的不合理处置对生态环境及人类健康造成巨大威胁。因此,废电池回收处理研究具有重要意义。

锂电池主要由正极、负极、隔膜、电解液、集流体、外壳等组成^[2]。去除粘结剂 PVDF 实现正极材料与铝箔集流体的分离是正极材料回收的第一步。目前常用方法有碱溶法^[3-4]、热处理法^[5]、溶剂溶解

法^[6]等。其中,溶剂处理法具有低能耗、易操作的特点而备受关注。依据相似相溶的原理,采用强极性的有机溶剂溶解 PVDF,常用溶剂有 N-甲基吡咯烷酮(NMP)^[7]、N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N-二甲基甲酰胺(DMF)^[8]等。但此类有机溶剂普遍存在低毒性、难降解、价格昂贵的问题,为改良工艺,采用非溶剂水作为添加剂。一方面,非溶剂水作为一种无毒、无污染的添加剂可减少有机溶剂使用量、减少污染;另一方面,由于粘结剂的疏水特性,当非溶剂水添加量足够时可实现 PVDF 的析出去除,达到 NMP 重新回用的目的。

因此,笔者在 NMP 溶剂中添加了一定量非溶剂

收稿日期:2022-11-05;修回日期:2023-07-12

基金项目:广东省电池循环利用企业重点实验室项目(2021B1212050002)

作者简介:邵佳文(1998-),女,硕士,工程师,研究方向为废旧锂离子电池资源化利用,13020713229@163.com;阮丁山(1986-),男,博士,工程师,研究方向为废旧锂离子电池资源化利用,通讯联系人,rds@brup.com.cn。

水,溶解去除正极中的有机粘结剂 PVDF,考察了非溶剂水添加对溶剂剥离极片的影响。

1 材料与方

1.1 实验样品及试剂

实验所用磷酸铁锂电池正极极片由广东邦普循环科技有限公司提供。经预处理后大小为 0.5 cm×0.5 cm 的碎片,理论活性物质质量分数 0.874 g/g。样品基本组成及性质如表 1 所示。

表 1 实验所用极片性质分析

元素	Li	Fe	Al	P
质量分数/%	4.3	33.12	15.67	4.3

实验试剂:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、去离子水。

1.2 实验仪器

黏度计、超声波清洗器、旋转蒸发仪、pH 计、数显浓度计。

1.3 实验方法

1.3.1 极片剥离实验

称取一定量正极碎片加入到配置好的 NMP/H₂O 共溶体系中,控制搅拌速率为 200~600 r/min,80℃时处理后过筛分离正极活性粉末与铝箔集流体,测定极片剥离率及剥离后正极粉末中铝质量分数。

1.3.2 NMP 回收实验

极片剥离液为正极活性粉末和 PVDF/NMP/H₂O 的混合体系,呈凝胶态不易过滤。为实现 NMP 快速分离,需对其进行絮凝回收,具体步骤如下:

(1) 絮凝、过滤:为提高 NMP 过滤速度,向极片剥离液中加入一定量的絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)^[9],待静置分层后过滤回收 NMP。

(2) 提纯:利用旋蒸仪在水浴温度 80℃、0.09 MPa 下蒸馏,待没有液体蒸出后,取出 NMP 溶液并测定浓度。

1.4 极片剥离性能评价

1.4.1 粒径分布

对溶剂剥离后的正极活性材料进行粒径分析,以 D50、D90、D99 等指标衡量粘结剂去除程度。

1.4.2 剥离率

极片剥离率为:

$$M = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: M 为极片剥离率,%; m_1 为实际正极活性材料质量,即经剥离后的活性物质质量; m_0 为理论正极

活性材料质量,理论测算方法:将与实验中相同质量的正极片加入 100 mL 5 mol/L 的氢氧化钠溶液中,待溶解去除铝箔后,过滤、清洗并烘干活性材料,称重即是理论正极活性材料质量。

2 结果与讨论

2.1 非溶剂水质量分数对 NMP/PVDF 体系的影响

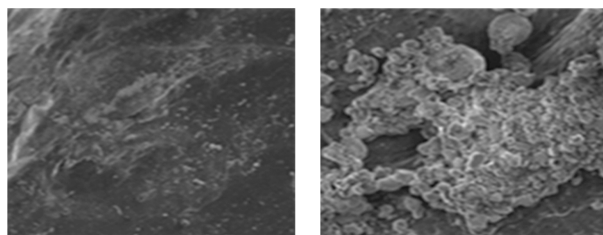
分别向 PVDF/NMP 混合体系中加入 2%、5%、7%、10% 纯水,观察体系状态并测定黏度系数,结果如表 2 所示。

表 2 非溶剂水质量分数对 NMP/PVDF 体系黏度的影响

非溶剂水质量分数/%	0	2	5	7	10
溶解效果	溶解	溶解	溶解	不溶,相分离	不溶,相分离
黏度/(mPa·s)	22.5	20.7	23.5	10.1	0

PVDF 的溶解过程是分子不断聚合的过程,分子链逐渐变长发生溶胀现象^[3]。由表 2 可知,当含水质量分数为 0~5% 时,PVDF 溶于 NMP 溶液;而当含水质量分数大于 5% 时,PVDF 溶解性减小,直至出现相分离现象,黏度降为 0。因此,该体系下非溶剂水的最佳添加质量分数为 0~5%,此时黏度系数较大,溶解性好。

当向 NMP/PVDF 体系中加入过量纯水时,溶胀后 PVDF 则遇水析出成固相膜,从而实现 PVDF 从体系中分离。据物质性质分析,PVDF 溶胀析出的原因如下:一是发生了相转化现象,PVDF/NMP/H₂O 体系内不断进行溶剂和非溶剂的传质交换。随着非溶剂水质量分数的增加,打破体系中原有的热力学平衡,使均相聚合物溶液发生相分离,产生凝胶化现象^[10];二是 PVDF 是易结晶型聚合物,非溶剂水的存在引发晶核结晶,液固分离。基于此,对 PVDF 析出膜进行 SEM 测试分析成膜过程,如图 1(a)、图 1(b) 所示。从图 1(a)、图 1(b) 中可以看出,膜上表面由紧密相连、形状明显的团状晶粒组成,以此推测成膜过程中应为先发生了液固分化形



(a) 固相膜 SEM 图(×750 倍) (b) 固相膜 SEM 图(×1500 倍)

图 1 PVDF/NMP/H₂O 的相分离现象

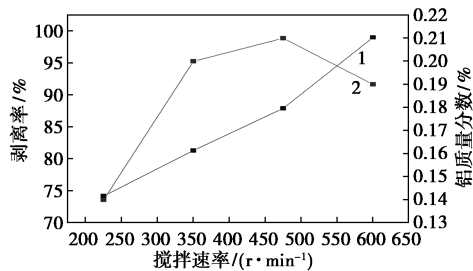
成结晶聚合物,再进行液液分相,即为延时分相的成膜过程。因此,当体系内非溶剂水质量分数大于 5% 时,可实现 PVDF 的分离去除,回收溶剂 NMP。

与纯物质体系类似,在实际极片处理中也可通过非溶剂水的添加促进有机溶剂 NMP 溶解去除极片中粘结剂 PVDF,实现正极极片剥离及 NMP 回收。结合表 2,非溶剂水最佳添加质量分数为 0~5%,PVDF/NMP 体系混合均匀,且未发生相分离。因此,在后续的极片剥离实验中,拟采用 95% 的 NMP 溶液作为极片剥离剂。

2.2 不同工艺条件对极片剥离效果的研究

2.2.1 搅拌速率对溶剂剥离极片效果的影响

在含水率 5% 的 NMP 体系中,保持温度为 80℃、清洗时间为 150 min、固液比为 1:5,考察搅拌速率对极片剥离效果的影响,结果如图 2 所示。



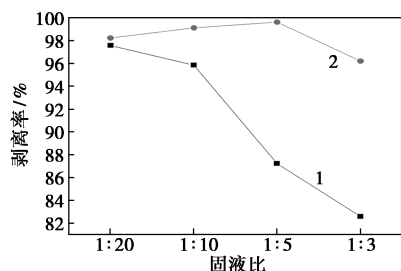
1—对剥离率的影响;2—对铝质量分数的影响

图 2 搅拌速率对极片剥离效果的影响

提高搅拌速率,不仅增大了溶质与溶剂的接触面积,而且有助于提高溶剂分子运动速率,从而促进有机粘结剂 PVDF 溶解去除。由图 2 可知,随着体系中搅拌速率的不断增加,极片剥离效果显著提升。当搅拌速率达到 600 r/min 时,极片的剥离率达 99.02%。黑粉中铝质量分数在 0.14%~0.21% 之间,整体较低,符合实际生产要求。

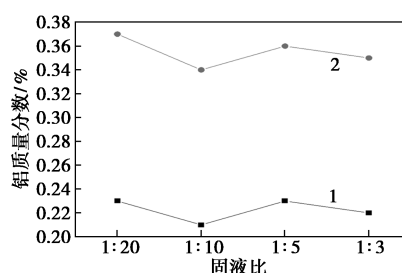
2.2.2 超声处理对溶剂剥离极片效果的影响

在含水率 5% 的 NMP 体系中,保持温度为 80℃、清洗时间为 60 min,考察不同固液比下超声对极片剥离效果的影响,结果如图 3、图 4 所示。



1—非超声下的剥离率;2—超声下的剥离率

图 3 超声处理对极片剥离效果的影响



1—非超声下的铝质量分数;2—超声下的铝质量分数

图 4 超声处理对活性材料中铝质量分数的影响

由图 3、图 4 可知,在固液比为 1:20~1:3 时,随着固液比的增大,极片剥离效果下降明显。超声的引入提高了同等条件下极片剥离效率,但也存在着黑粉中铝质量分数的提升。超声的机械效应、空化效应促进了极片中 PVDF 的溶解去除,利于极片剥离^[11]。结合生产实际,超声作用下固液比 1:5 时为最佳的实验条件,此时正极剥离率达 99.62%。

2.3 极片剥离效果表征分析

2.3.1 粒径分析

为直观表征 H₂O/NMP 共溶体系对磷酸铁锂极片的剥离效果,采用激光粒度仪对剥离处理前后极片材料进行粒径分析,结果如表 3 所示。

表 3 极片物料粒径分析结果

序号	样品名称	D10	D50	D90	D99
1	正极极片破碎料	180	425	830	1700
2	机械搅拌剥离极片	8.42	170.46	403.56	591.30
3	超声剥离极片	1.66	3.12	14.93	30.22

研究表明^[12],电池极片中有有机粘结剂 PVDF 主要分布于电池正极材料与铝箔集流体界面、正极材料颗粒间。随着 PVDF 的溶解去除,物料粒径减小,正极粉末团聚程度大大降低。由表 3 可知,机械搅拌和超声作用作为 2 种辅助手段均有利于极片剥离。将 D50 视作平均粒径可以看出,超声场很好地改善了正极活性粉末的团聚现象,极片剥离率提高。

有关报道指出,磷酸铁锂电池中正极粉末平均粒径(D50)为 2.0~5.0 μm。正极粉末的粒度大小直接影响电池浆料和极片的制备,并将影响后续再生电池的电化学特性。因此,非溶剂水作用下的溶剂剥离实验也为后续电池修复再生提供了良好基础。

2.3.2 SEM 分析

对超声剥离前后的极片进行表面形貌及元素分

布分析,结果如图5所示。

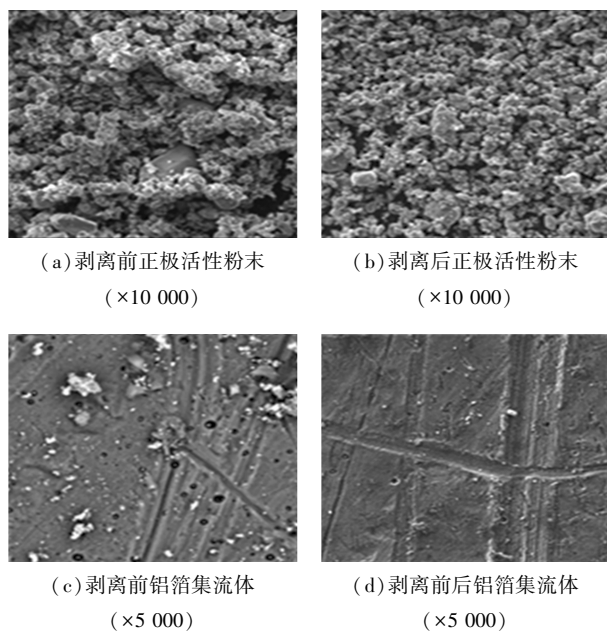


图5 超声剥离前后正极极片表面形貌

从图5(a)、图5(b)中可以看出,正极粉末的颗粒大小明显减小,且团聚程度降低。从图5(c)、图5(d)中可以看出,铝片与极片材料基本剥离完全,集流体表面基本无活性物质。超声的机械作用和NMP/H₂O体系下较好地PVDF溶解,正极极片剥离,铝箔集流体与正极粉末有效分离。从极片的主要元素组成来看,作为PVDF的标记元素,F的相对质量分数从7.39%下降到2.56%,也说明有机溶剂是通过溶解去除PVDF实现极片剥离。

2.4 NMP回收再用探究

为实现NMP溶液的循环使用,调控体系内含水质量分数来实现回用NMP中PVDF析出。以220 g 95% NMP溶液为极片剥离起点,探究水调控回收下的NMP溶液剥离极片循环效果,结果如表4所示。

表4 水调控回收后的NMP溶液剥离极片循环探究

循环次数	1	2	3	4	5
极片剥离率/%	99.58	97.65	98.89	97.23	98.51

由表3可知,5次NMP回收的剥离极片实验表明,极片中有机粘结剂溶解去除效果较好,铝箔集流体与正极活性材料能较好分开,剥离率稳定在97.23%~99.58%。因此,非溶剂水添加下溶剂剥离极片工艺具有循环性,具备生产应用潜力。

3 结论

(1)非溶剂水的最佳质量分数为0~5%,PVDF在NMP/H₂O共溶体系溶解性大,不发生相分离。非溶剂水的添加减少了有机溶剂的使用量,缓解了生产污染问题。

(2)非溶剂水添加下极片剥离的最佳工艺参数为:温度为80℃、清洗时间为60 min、固液比为1:5、搅拌速率为600 r/min,此时,超声场下极片剥离率为99.62%,实现了正极材料与铝箔集流体的有效分离,活性粉末团聚程度降低。

(3)NMP回收再用可行性探究结果表明,经历了5次循环再用,极片剥离率稳定在97.23%~99.58%。因此,非溶剂水添加下的NMP循环剥离极片工艺具有可行性,有很好的工业应用前景。

参考文献

- [1] 田庆华,邹艾玲,童汇,等.废旧三元锂离子电池正极材料回收技术研究进展[J].材料导报,2021,35(1):1011-1022.
- [2] 邱宏菊,郝先东,张艳琼,等.微波辅助废旧锂电池正极材料有价金属回收技术进展[J].矿产保护与利用,2022,42(3):38-44.
- [3] 张永禄,尹飞,揭晓武,等.碱循环浸出法分离废旧锂离子电池中铝的研究[J].有色金属:冶炼部分,2018,(12):22-26.
- [4] 吴芳.从废旧锂离子二次电池中回收钴和锂[J].中国有色金属学报,2004,(4):697-701.
- [5] 高勇,朱华炳,祖磊,等.废动力锂电池正极材料与集流体的分离研究[J].电源技术,2019,43(8):1266-1269.
- [6] Yang L, Xi G, Xi Y. Recovery of Co, Mn, Ni, and Li from spent lithium ion batteries for the preparation of LiNi_xCo_yMn_zO₂ cathode materials[J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 11498-11503.
- [7] 李飞.废锂电池资源化技术及污染控制研究[D].成都:西南交通大学,2017.
- [8] 赵玉娟,康飞,王海娟,孙峙.废旧锂离子电池界面解离技术研究进展[C]//中国环境科学学会2022年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(三),2022:541-550. DOI:10.26914/c.cnkihy.2022.027874.
- [9] 义志杰,邓洪波,蒋连友.一种锂电池电极材料中N-甲基吡咯烷酮的回收方法:CN102544627A[P].2012-07-04.
- [10] 左丹英.溶液相转化法制备PVDF微孔膜过程中的结构控制及其性能研究[D].杭州:浙江大学,2005.
- [11] 倪作恒,王冠,马军,等.超声波技术在锌银电池极片清洗中的应用[J].电源技术,2018,42(5):674-677.
- [12] Zhong Xuehu, Han Junwei, Chen Lingling. Binding mechanisms of PVDF in lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2021, 553: 149564. ■